



Agenzia nazionale per le nuove tecnologie, l'energia
e lo sviluppo economico sostenibile



Ministero dello Sviluppo Economico

RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

Reattività di gassificazione di residuo di pirolisi del carbone Sulcis
per produzione di gas

Silvera Scaccia

Report RdS/2012/180

REATTIVITA' DI GASSIFICAZIONE DI RESIDUO DI PIROLISI DEL CARBONE SULCIS PER PRODUZIONE DI GAS

Silvera Scaccia (ENEA)

Settembre 2012

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Area: Produzione di energia elettrica e protezione dell'ambiente

Progetto: Studi sull'utilizzo pulito dei combustibili fossili e cattura e sequestro della CO₂

Responsabile del Progetto: Stefano Giammartini, ENEA

Indice

Sommario	4
Introduzione	5
Parte sperimentale	6
<i>Campioni</i>	
<i>Misure di reattività</i>	
<i>Analisi del gas di evoluzione</i>	
Risultati e discussione	6
<i>Reattività di charN₂ e charH₂</i>	
<i>Analisi di gas durante gassificazione con CO₂ di charN₂ e charH₂</i>	
Conclusioni	8
Riferimenti bibliografici	8

Sommario

Lo studio della reattività di gassificazione di carbone a basso rango ed alto contenuto di zolfo è essenziale per la progettazione di tecnologie innovative che permettano un uso pulito del carbone. Nel presente lavoro è stata studiata la cinetica di gassificazione con CO_2 di due diversi chars prodotti mediante pirolisi del carbone del Sulcis (Sardegna, Italia) a $900\text{ }^\circ\text{C}$ in atmosfera inerte (N_2) e riducente (H_2). Gli esperimenti sono stati eseguiti in un sistema di analisi termogravimetrica a pressione ambiente e a diverse temperature di gassificazione ($800\text{-}900\text{ }^\circ\text{C}$). La conversione del carbonio era sensibile alla temperatura di reazione poiché il tempo richiesto per ottenere conversioni di carbonio unitarie diminuiva all'aumentare della temperatura. Il modello cinetico del nucleo non reagente (shrinking core) è stato applicato ai risultati sperimentali per determinare i parametri cinetici quali energia di attivazione e ordine di reazione. Il residuo solido della pirolisi in atmosfera di H_2 è risultato essere più reattivo durante la reazione di gassificazione con CO_2 rispetto al char ottenuto in atmosfera di N_2 , essendo i valori di energia di attivazione rispettivamente di 143 e 167 kJ mol^{-1} . Infine i gas di evoluzione durante la gassificazione sono stati monitorati in continuo mediante spettrometria FTIR. E' stata rilevata la presenza di impurezza a base di zolfo (solfuro di carbonile COS) nel gas prodotto dalla gassificazione dei chars.

Introduzione

La cinetica di gassificazione del residuo solido (char) derivante dal processo di pirolisi del carbone è il fattore chiave nella progettazione e analisi dei processi di gassificazione, in quanto le reazioni del char con CO_2 e/o H_2O sono lente rispetto alle reazioni di de-volatilizzazione e in fase gassosa. Nella maggior parte dei casi, la conversione del char non avviene completamente riducendo così l'efficienza del processo. La reattività di gassificazione del char dipende dal tipo di combustibile e dalle modalità con cui il char viene ottenuto. Nella letteratura scientifica si può reperire una elevata quantità di dati sulla reattività di gassificazione di char di una vasta varietà di combustibili, compresi carbone e biomassa [1-3]. L'estrapolazione di questi dati da un carburante all'altro potrebbe essere però discutibile. Le caratteristiche strutturali hanno una grande influenza sulla reattività del char. Per i combustibili ad alto contenuto di volatili, quali carboni a basso rango come il carbone italiano della regione del Sulcis (Sardegna) la struttura del char generato è fortemente influenzato dalle condizioni di de-volatilizzazione. In un precedente lavoro dell'autore è stata studiata la pirolisi del carbone Sulcis in diverse atmosfere di N_2 e H_2 per ottenere un char ottimizzato per la produzione di metano in un impianto pilota per generazione di energia elettrica basato su tecnologia IGCC, il quale è in fase di collaudo presso il centro ENEA della Casaccia (Roma) [4]. La reattività di idrogassificazione del char Sulcis dipendeva dall'atmosfera di pirolisi, essendo la conversione del carbonio del char ottenuto in atmosfera inerte maggiore di quella ottenuta in atmosfera riducente. In letteratura dati sulla reattività di gassificazione del carbone Sulcis risalgono agli anni ottanta [5-7]. In tali studi la elevata reattività di gassificazione del carbone Sulcis è stata imputata alla presenza di grandi quantità di minerali. Allo scopo di stabilire le condizioni necessarie per utilizzarlo come combustibile senza superare i limiti di emissioni di SO_2 è stata studiata la pirolisi del carbone Sulcis in atmosfera di H_2 (idropirolisi) come metodo di de-sulfurazione. Lo zolfo presente principalmente come pirite (FeS_2) viene ridotta a Fe metallico in corrente di H_2 . La completa riduzione è possibile poiché la H_2S formata reagisce con i minerali di questo carbone e pertanto non limita la reazione di riduzione.

Nel presente lavoro è stata studiata la cinetica di gassificazione con CO_2 di due diversi chars ottenuti dalla pirolisi del carbone del Sulcis in atmosfera inerte (N_2) e riducente (H_2). Gli esperimenti sono stati eseguiti in un sistema di analisi termogravimetrica a pressione ambiente e a diverse temperature di gassificazione (800-900 °C). Inoltre, i gas di evoluzione durante il processo

di gassificazione sono stati monitorati in continuo mediante spettrometria FTIR.

Parte sperimentale

Campioni. I campioni di chars sono stati preparati secondo la procedura descritta in [4]. I campioni vengono denominati charN₂ e charH₂ secondo la atmosfera di pirolisi, rispettivamente di N₂ e H₂.

Misure di reattività. Un sistema TGA (Mettler-Toledo TGA/DSC1 Star System) è stato usato per misurare la perdita di peso di ciascun campione durante la gassificazione con CO₂. Le misure sono stati condotte isotermicamente a diverse temperature (800-900 °C) e pressione ambiente. In ciascun esperimento, circa 30 mg di char (granulometria <100 micron) è stato collocato nel crogiolo campione. Il sistema è stato riscaldato secondo il seguente programma termico: 50 °C min⁻¹ fino a 500 °C in N₂ (180 ml min⁻¹); 30 °C min⁻¹ fino a 700 °C in N₂ (180 ml min⁻¹); 10 °C min⁻¹ in N₂ (180 ml min⁻¹) fino alla temperatura finale. Il gas è stato commutato da N₂ a CO₂ (150 ml min⁻¹) una volta che la temperatura desiderata è stata raggiunta e tenuta isotermicamente per 60 minuti. La massa del campione è stato registrato durante la reazione, e quindi è stato calcolato la conversione di carbonio come segue:

$$X = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_{\text{ash}}} \quad (1)$$

dove m₀ è la massa iniziale di char e m_t la massa di char al tempo t, e m_{ash} la massa di ceneri.

Analisi del gas di evoluzione. La termobilancia è stata accoppiata mediante una 'transfer line' di acciaio ad uno spettrometro all'infrarosso con trasformata di Fourier (FTIR) della Varian 640 equipaggiato con cella per gas. Gli spettri sono stati acquisiti in tempo reale nell'intervallo di lunghezza d'onda 4000-400 cm⁻¹. La risoluzione è stata di 0.5 cm⁻¹ e la sensibilità 1.5.

Risultati e discussione

Reattività di charN₂ e charH₂. Il processo di gassificazione del residuo solido della pirolisi del carbone impiegando come agente ossidante CO₂ è basata sulla nota reazione di Boudouard come segue:



La variazione della velocità di reazione con la conversione del char durante la reazione di gassificazione è generalmente espressa dalla seguente espressione:

$$\frac{dX}{dt} = k(T, p_{\text{CO}_2})f(x) \quad (3)$$

dove X è la conversione di carbonio in CO nel tempo, k è la costante di velocità di reazione alla temperatura T, p_{CO₂} è la pressione parziale di CO₂, e f(x) è una funzione che dipende dal modello cinetico. Se la p_{CO₂} rimane costante durante la reazione la costante di velocità assume la seguente espressione:

$$k = A \exp(-E_a/RT) \quad (4)$$

dove A, R, T ed E_a sono rispettivamente il fattore pre-esponenziale (min⁻¹), la costante universale dei gas (8,314 kJ mol⁻¹K⁻¹), la temperatura assoluta (Kelvin) e l'energia di attivazione (kJ mol⁻¹).

La gassificazione di particelle di char di carbone è di solito classificata come un reazione irreversibile gas-solido, che è comunemente descritta impiegando i modelli cinetici di primo ordine e sotto controllo chimico. Tra questi i più noti sono il modello a conversione progressiva (VR) e del nucleo non reagente (shrinking core, SC) [8]. Il modello VR assume che il gas reagente reagisca uniformemente con tutti i possibili siti del solido ed è data dalla seguente espressione:

$$-\ln(1-X)=k_{VR}t \quad (5)$$

Secondo il modello SC le particelle del solido sono rappresentati da grani sferici. Inizialmente, la reazione avviene sulla superficie esterna della particella e procede verso l'interno della particella lasciando uno strato inerte di cenere dietro di sé. A conversioni intermedie del solido, vi è essenzialmente un restringimento (shrinking) del nucleo del solido (core) che non ha reagito, il cui raggio si riduce con il decorrere della reazione. La reazione chimica che avviene sulla superficie è lo stadio che controlla la conversione ed è descritta dalla seguente espressione:

$$1-(1-X)^{1/3}=k_{SC}t/3 \quad (6)$$

Dove K_{VR} , K_{SC} , X e t sono rispettivamente la costante della reazione a conversione progressiva, la costante della reazione di superficie, la conversione di carbonio e il tempo di reazione.

La figura 1 mostra la conversione di carbonio X nel tempo per il charN_2 e charH_2 a diverse temperature di gassificazione nell'intervallo 800 e 900 °C. La conversione del carbonio è sensibile alla temperatura di reazione poiché il tempo richiesto per ottenere conversioni di carbonio unitarie diminuisce all'aumentare della temperatura. I dati sperimentali ottenuti alla diverse temperature di gassificazione per i due chars sono stati elaborati secondo i due modelli sopraindicati (VR e SC) e mostrati in figura 2. I dati sperimentali dei due chars mostravano correlazioni lineari (r) maggiore di 0.999 in base al modello SC. Pertanto i parametri cinetici sono stati ricavati usando tale modello. La costante di velocità k e la temperatura di reazione ($1/T$) dei charN_2 e charH_2 nell'intervallo 800 e 900 °C è stata tracciata come una funzione di Arrhenius come segue:

$$\ln k_{SC}=\ln A-E_a/RT \quad (7)$$

Dalla pendenza e intercetta delle curve $\ln k$ in funzione di $1/T$ (non mostrate qui) si ottiene rispettivamente l'energia di attivazione E_a e il fattore pre-esponenziale A . Il charH_2 ottenuto in ambiente riducente mostrava una più alta reattività rispetto al charN_2 pirolizzato in atmosfera inerte, essendo i valori di energia di attivazione rispettivamente 143 e 167 kJ mol^{-1} .

Figura 1. Conversione di charN₂ e charH₂ in funzione del tempo a diverse temperature di gassificazione con CO₂.

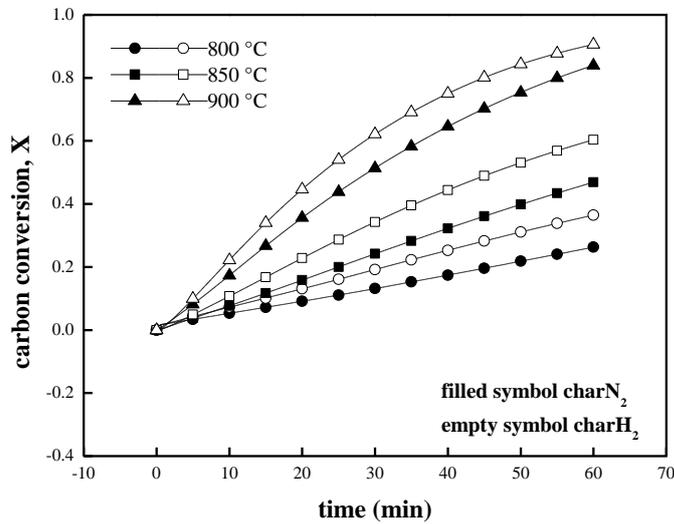
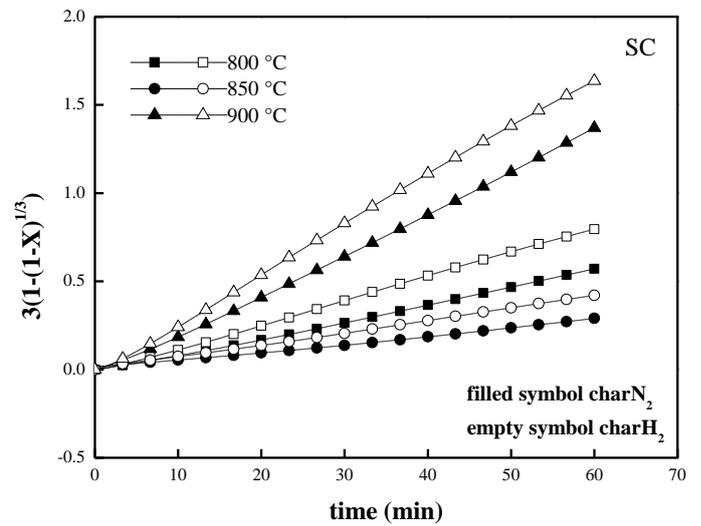
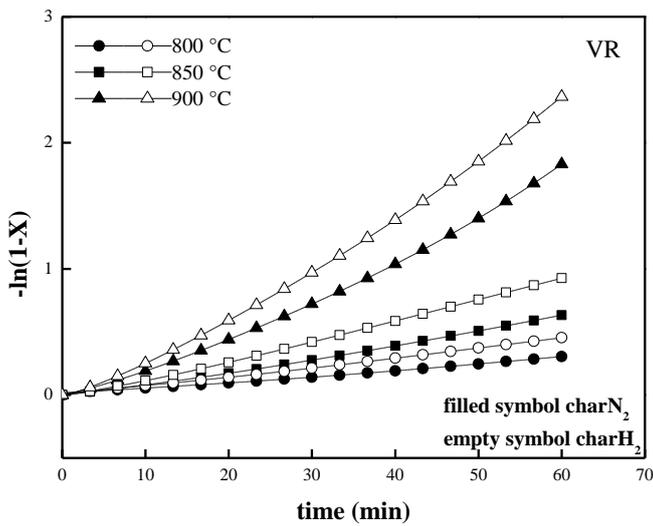


Figura 2. Ln(1-X) e 1-(1-X)^{1/3} in funzione del tempo per charN₂ e charH₂ a diverse temperature di gassificazione con CO₂.



Analisi dei gas di evoluzione durante la gassificazione con CO₂ di charN₂ e charH₂. Durante la reazione gassificazione con CO₂ dei charN₂ e charH₂ l'effluente gassoso è stato analizzato in continuo mediante spettrometria FTIR. L'analisi FTIR rivelava che per entrambi i chars il gas in uscita dalla termobilancia era composto oltre che dal reagente CO₂ e dal prodotto principale di reazione CO, da un composto solforato, il solfuro di carbonile COS. E' ben noto che COS potrebbe provenire dalla conversione di H₂S in presenza di CO e CO₂ secondo le seguenti reazioni [9]:



La reazione (8) è sfavorita a basse temperature. Ad alte temperature il reagente CO₂ reagisce con il char secondo la reazione (2), pertanto in presenza di CO viene favorita la formazione di COS.

Conclusioni

La reattività di gassificazione con CO₂ del residuo solido proveniente dalla pirolisi del carbone del Sulcis a 900 °C e in due diverse atmosfere (N₂ e H₂) è stata studiata nell'intervallo di temperatura 800-900 °C a pressione ambiente. La reattività di gassificazione del carbone Sulcis è influenzata dal tipo di atmosfera di pirolisi usata nell'ottenere i chars, essendo l'energia di attivazione del charH₂ minore del charN₂. La produzione del gas CO è stata accompagnata da formazione di COS come impurezza per entrambi i chars.

Riferimenti bibliografici

1. J. Ochoa1, M.C. Cassanello, P.R. Bonelli, A.L. Cukierman, CO₂ gasification of Argentinean coal chars: A kinetic characterization, *Fuel Processing Technology* 74 (2001) 161–176.
2. J. Feroso, C. Stevanov, B. Moghtaderi, B. Arias, C. Pevida, M.G. Plaza, F. Rubiera, J.J. Pis, High-pressure gasification reactivity of biomass chars produced at different temperatures. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 85 (2009) 287-293.
3. E. Cetin, B. Moghtaderi, R. Gupta, T.F. Wall, Influence of pyrolysis conditions on the structure and gasification reactivity of biomass chars, 83 (2004) 2139-2150.
4. S. Scaccia, A. Calabrò, R. Mecozzi, Investigation of the evolved gases from Sulcis coal during pyrolysis under N₂ and H₂ atmospheres, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, (2012) in press.
5. V. Calemma, L.R. Radovic, On the gasification reactivity of Italian Sulcis coal, *Fuel* 70 (1991) 1027.
6. R. Cyprès, S. Furfari, Hydropyrolysis of a high-sulphur-high-calcite Italian Sulcis coal. I. Hydropyrolysis Yields and catalytic effect of the calcite, *Fuel* 61 (1982) 447-452.
- 7.S. Furfari, R. Cyprès, Hydropyrolysis of a high-sulphur, high-calcite Italian Sulcis coal.3. Pyrite behaviour, *Fuel* 62 (1983) 615-619.
8. O. Levenspiel, *Chemical Reaction Engineering*, 3rd edition, John Wiley & Sons, New York (1999).
9. W.H. Calkins, *Energy Fuels* 1 (1987) 59.